



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月23日

出願番号

Application Number:

特願2001-015115

[ST.10/C]:

[JP2001-015115]

出願人

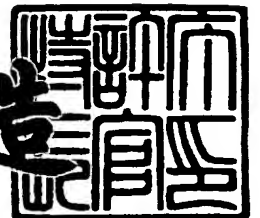
Applicant(s):

戸田工業株式会社

2002年 2月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3007521

【書類名】 特許願

【整理番号】 F1078

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 内田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 好澤 実

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 三澤 浩光

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 青木 功荘

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 三浦 末彦

【特許出願人】

【識別番号】 000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 黒色磁性酸化鉄粒子粉末

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径 0.05～1.0 μ m の黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子であって、該黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子は、芯部分と表層部分と該表層部分と芯部分との間に中間層とからなる三相構造を有していると共に、前記芯部分と前記表層部分の各部分に粒子の全 Fe に対して 0.1～10 重量%の Mn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca 及び Al から選ばれた Fe 以外の異種金属元素の一種又は二種以上を含有しており、且つ、中間層中に Fe 以外の前記異種金属元素を含んでいないことを特徴とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末。

【請求項 2】 黒色磁性酸化鉄粒子粉末の a^* が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の黒色磁性酸化鉄粒子粉末。

【請求項 3】 ケイ素化合物が黒色磁性酸化鉄粒子粉末の中間層、表層部分又は粒子表面に存在していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の黒色磁性酸化鉄粒子粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、黒色度及び帯電性能に優れ、しかも、低温低湿及び高温高湿などの雰囲気下でも帯電量を安定して維持できる環境安定性に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末に関するものである。

【0002】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は黒色であることから、塗料用、樹脂用、印刷インキ等の黒色着色顔料として使用することができ、殊に、磁性トナー用の黒色磁性粒子として好適である。

【0003】

【従来の技術】

マグネタイト粒子粉末は、代表的な黒色顔料であり、塗料用、印刷インク用、

化粧品用、ゴム・樹脂組成物用等の着色剤として古くから汎用されている。

【0004】

特に、樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の黒色磁性酸化鉄粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる一成分系磁性トナーに多用されている。

【0005】

近時、レーザービームプリンターやデジタル複写機の高速化や高画質化に伴って、現像剤である磁性トナーの特性向上が強く要求されており、その為には、磁性トナーが十分な黒色度を有し、帯電性能がより向上し、更に、環境安定性、殊に、温度や湿度によって帯電量が変動することなく安定していることが強く要求される。

【0006】

そこで、黒色磁性酸化鉄粒子粉末についても、前記磁性トナーに対する要求を満足させるために、更に一層の特性改善が強く望まれている。

【0007】

即ち、黒色度、帯電性能及び環境安定性に優れた磁性トナーを得るためには、黒色磁性酸化鉄粒子粉末が十分な黒色度及び適度なFeO含有量を有し、分散性及び電気的特性がより優れており、しかも、環境安定性に優れていることが要求されている。

【0008】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の黒色度は、黒色磁性酸化鉄粒子中の Fe^{2+} (FeO) 含有量に依存して変化することが知られており、黒色度に優れた粒子を得るためには、FeO含有量が多いことが必要である。

【0009】

一方、電気的特性の観点からいえば、黒色磁性酸化鉄粒子粉末中のFeO含有量は少ない方が好ましい。即ち、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の電気抵抗値は該粒子粉末中のFeO含有量に依存して変化し、FeO含有量が多い場合には、電気抵抗が低くなり、磁性トナーでは使用できなくなる。そこで、適度な黒色度を有し、且つ、電気抵抗が高いことが必要とされている。

【0010】

また、磁性トナーの帯電性能は、磁性トナー表面に露出している黒色磁性酸化鉄粒子の表面状態に大きく依存する。特に、前述の通り、黒色磁性酸化鉄粒子中のFeOは磁性トナーとしての電気抵抗を低下させるため、その含有量及び粒子中での存在分布は磁性トナーの帯電性能を大きく左右するものである。この事実は、特開平4-338971号公報に「磁性酸化鉄中のFeO含有量よりも、磁性酸化鉄の表面層におけるFe(II)の分布状態が、トナーの様々な環境下における摩擦耐電量の安定に寄与する…」と記載されている通りである。

【0011】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の分散性は、該粒子粉末の表面状態に大きく依存することから、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の粒子表面をケイ素化合物又はアルミニウム化合物などで被覆することによって、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の粒子表面を改善し分散性の向上が試みられている。また、黒色磁性酸化鉄粒子粉末は微粒子であるため磁氣的凝集を起こしやすく、樹脂との混合性を低下させるため、それを抑制することが要求されている。

【0012】

また、低温低湿や高温高湿等の環境の変化に対しても常に安定した特性を発揮することが望まれていることから、環境安定性に優れ、磁性トナーの帯電量が常に安定化していることが強く望まれている。

【0013】

従来、黒色磁性酸化鉄粒子中に鉄以外の異種元素を含有させること及び黒色磁性酸化鉄粒子を複数の層で被覆することによって諸特性を向上させる試みがなされている。(特開平7-240306号公報、特開平7-267646号公報、特開平8-48524号公報、特開平8-50369号公報、特開平8-101529号公報、特開平11-157843号公報、特開平11-189420号公報、特開平11-314919号公報、特開2000-239021号公報、特開2000-272923号公報、特開2000-335920号公報、特開2000-335921号公報、特開2000-344527号公報、特開2000-344528号公報、特開2001-10821号公報等)。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

前記諸特性を満たす黒色磁性酸化鉄粒子粉末は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0015】

即ち、前出特開平7-240306号公報には、粒子内部にケイ素を含有し、粒子表面にシリカとアルミナの共沈物が存在し、更に該共沈物上にFe、Ti、Zr、Si、Alから選ばれた元素の非磁性酸化物微粒子又は非磁性含水酸化物微粒子が固着されている磁性粒子粉末が記載されているが、最外層が非磁性粒子粉末であってフェライトを形成するものではなく、環境安定性に優れるとは言い難いものである。

【0016】

前出特開平7-267646号公報には、マグネタイト粒子の外殻部にZn、Mn、Cu、Ni、Co、Mg、Cd、Al、Cr、V、Mo、Ti、Snから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有させることが記載されているが、3相構造を有しておらず、電気抵抗値が低いだけでなく、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。

【0017】

前出特開平8-48524号公報には、粒子表面に鉄-亜鉛酸化物の薄膜が被覆され、その上に鉄-ケイ素酸化物の薄膜が被覆されているマグネタイト粒子が記載されているが、3相構造を有しておらず、また、最外層が異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄ではないことから電気抵抗値が低いだけでなく、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。

【0018】

前出特開平8-50369号公報には、ケイ素が表面に偏在し、且つ、Zn、Mg又はMnを含有する磁性粒子粉末が記載されているが、3相構造を有していないことから電気抵抗値が低いだけでなく、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。また、吸湿性の観点から環境安定性に優れるとは言い難いものである。

【0019】

前出特開平 8-101529 号公報には、鉄-亜鉛酸化物の薄膜で被覆された磁性粒子粉末が記載されているが、3 相構造を有していないことから電気抵抗値が低いだけでなく、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。また、吸湿性の観点から環境安定性に優れるとは言い難いものである。

【0020】

前出特開平 11-157843 号公報には、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を含有し、粒子表面にケイ素成分が露出し、且つ、ケイ素成分と結合した Zn、Mn、Cu、Ni、Co、Cr、Cd、Al、Sn、Mg、Ti の中から選ばれた金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したマグネタイト粒子が記載されているが、粒子内部に金属成分を含有しておらず、また、中間層を有していないので、帯電量の立ち上がりの良い磁性粒子粉末とは言い難いものである。

【0021】

前出特開平 11-189420 号公報には、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分とアルミニウム成分とを含有し、粒子表面にはケイ素成分及びアルミニウム成分が露出し、且つ、ケイ素成分及びアルミニウム成分と結合した Zn、Mn、Cu、Ni、Co、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti の中から選ばれた金属成分からなる金属化合物によって粒子外殻を被覆したマグネタイト粒子が記載されているが、粒子内部に金属成分を含有しておらず、また、中間層を有していないので、帯電量の立ち上がりが良い磁性粒子粉末とは言い難いものである。

【0022】

前出特開平 11-314919 号公報には、アルミナの水和物又はアルミナゾルを含む第一層で被覆され、更に、当該第一層の表面がコロイダルシリカを原料とするシリカ粒子からなる第二層で被覆されているマグネタイト粒子が記載されているが、フェライトによる被覆ではないことから電気抵抗値が低く、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。また、吸湿性の観点から環境安定性に優れるとは言い難いものである。

【0023】

前出特開2000-239021号公報には、AlとFeの複合酸化鉄層によって被覆された酸化鉄粒子粉末が記載されているが、3相構造を有していないことから電気抵抗値が低だけでなく、帯電の立ち上がり及び帯電性の安定性が十分とは言い難いものである。

【0024】

前出特開2000-272923号公報には、粒子の中心から表面へ連続的にケイ素成分を含有し、ケイ素成分と結合したZn、Mn、Cu、Ni、Co、Cr、Cd、Al、Sn、Mg、Tiの中から選ばれた金属成分からなる金属化合物によって外殻が被覆され、且つ、ケイ素成分が露出した芯部分に、Al成分を被覆した酸化鉄粒子が記載されているが、金属成分は外殻に存在し、異種金属元素を含有しない中間層を有しておらず、また、残留磁化と保磁力が低く、電気抵抗が高く帯電量の調整ができるマグネタイトが開示されているが、これは帯電の立ち上がりが十分とは言い難いものである。

【0025】

特開2000-335920号公報には、粒子中にMg、Na、K、Ca、Li、Ti、S、Al、Si、B、Cのうち少なくとも1種類以上含有し、粒子表面より80wt%以内の部位に含有される上記元素の総量が、上記粒子中に含まれる元素の総量に対して95wt%以上である酸化鉄粒子粉末が記載されているが、これは低比重の磁性粒子を得るためのものであり、帯電性能が十分とは言い難いものである。

【0026】

前出特開2000-335921号公報には、鉄とケイ素とAl、Ce、Mo、W、Pから選ばれる一種以上の元素とを含有する複合酸化物の薄膜で被覆された酸化鉄粒子が記載されているが、中間層が存在しないため、帯電の立ち上がりが十分とは言い難いものである。

【0027】

前出特開2000-344527号公報には、SiとFeの複合酸化鉄が粒子表面に存在する酸化鉄粒子が記載されており、また、特開2000-344528号公報には、下層がSiとFeの複合酸化鉄にて被覆され、上層がAl成分に

て被覆されている酸化鉄粒子が記載されているが、いずれも異種金属元素を含むフェライトで被覆されていないことから、環境安定性に優れているとは言い難いものである。

【0028】

前出特開2001-10821号公報には、粒子表面に亜鉛と鉄との複合酸化物を有し、更に、該複合酸化物層の上に亜鉛と鉄との複合酸化物層又は亜鉛化合物層を有する酸化鉄粒子が記載されているが、同様の層を2層被覆させるため、帯電性能に優れているとは言い難いものである。

【0029】

そこで、本発明は、黒色度及び帯電性能、殊に、帯電の立ち上がりに優れ、しかも環境安定性に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0030】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0031】

即ち、本発明は、平均粒子径0.05~1.0 μ mの黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子であって、該黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子は、芯部分と表層部分と該表層部分と芯部分との間に中間層とからなる三相構造を有していると共に、前記芯部分と前記表層部分の各部分に粒子の全Feに対して0.1~10重量%のMn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca及びAlから選ばれたFe以外の異種金属元素の一種又は二種以上を含有しており、且つ、中間層中にFe以外の前記異種金属元素を含んでいないことを特徴とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末である。

【0032】

また、本発明は、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の a^* が1.0以下であることを特徴とする前記黒色磁性酸化鉄粒子粉末である。

【0033】

また、本発明は、ケイ素化合物が黒色磁性酸化鉄粒子粉末の中間層、表層部分

又は粒子表面に存在していることを特徴とする前記黒色磁性酸化鉄粒子粉末である。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【 0 0 3 5 】

まず、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末について述べる。

【 0 0 3 6 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、芯部分と表層部分と該表層部分と芯部分との間に中間層とからなる三相構造を有していると共に、前記芯部分と前記表層部分の各部分に粒子中の全 Fe に対して 0. 1 ～ 1 0 重量 % の Mn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca 及び Al から選ばれた Fe 以外の異種金属元素の一種又は二種以上（以下、「異種金属元素」という。）を含有しており、且つ、中間層に Fe 以外の前記異種金属元素を含んでいない粒子からなる。

【 0 0 3 7 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の粒子形状は、六面体状、八面体状、多面体状、粒状、球状等である。

【 0 0 3 8 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の芯部分とは、粒子の中心から異種金属元素を含有していない中間層までの異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる相である。中間層とは、芯部分の外部に存在する異種金属元素を含有しないスピネル型酸化鉄からなる相である。また、表層部分とは、異種金属元素を含有しない中間層の表面に存在する異種金属元素を含有する相である。

【 0 0 3 9 】

芯部分及び表層部分における異種金属元素の含有量は、それぞれ、粒子全体の Fe に対して 0. 1 ～ 1 0 w t % が好ましく、より好ましくは 0. 1 ～ 8. 0 w t %、更により好ましくは 0. 1 ～ 5. 0 w t % である。0. 1 w t % 未満の場合には電気抵抗値が低く、良好な帯電性能が得られない。1 0 w t % を超える場合には黒色度が低下する。

【 0 0 4 0 】

また、芯部分及び表層部分において、異種金属元素は各層内において均一に含有させても、また、濃度勾配をつけても良い。

【 0 0 4 1 】

なお、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の粒子全体での異種金属元素の含有量は、全重量に対して元素換算で 0. 1 ~ 2 0 w t % が好ましく、より好ましくは 0. 1 ~ 1 0 w t % である。

【 0 0 4 2 】

中間層は、実質的に異種金属元素を含まない。しかしながら、通常、原料などには異種金属元素が不純物として含まれることがあるため、不可避免的な不純物として異種金属元素が中間層に含まれる場合には、含有量は 1 0 0 p p m 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、後出する黒色磁性酸化鉄粒子粉末の溶解率において、表層部分は 3 0 % 以下であることが好ましく、芯部分は前記溶解率において表面から 1 0 % 以上の部分であり、最小でも 7 0 % 以上の部分であることが好ましい。残部が中間層となる。各相が前記範囲外の場合には、十分な黒色度及び良好な帯電性能を有する黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることが困難となる。

【 0 0 4 4 】

なお、本発明においては、中間層及び表層部分を構成する黒色スピネル型酸化鉄はいずれも、層構造を形成したもののでも、多数の微粒子が集合して層を形成したもののでもどちらでもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末においては、粒子の内部から表面に亘ってケイ素元素を含有してもよい。殊に、表層部分中及び／又は表層部分の表面にケイ素化合物が存在する場合には、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の流動性が向上すると共に、磁性トナーにした場合にも流動性が向上するので好ましい。但し、ケイ素化合物が過剰に存在する場合には、吸湿性が高くなると共に、電気抵抗値も低下するので好ましくない。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は平均粒子径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。 $0.05 \mu\text{m}$ 未満の場合には黒色磁性酸化鉄粒子相互間の凝集力が大きく分散性が困難となる。 $1.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、一個の磁性トナー粒子中に含まれる磁性粒子の個数が少なくなり、各磁性トナー粒子について磁性粒子の分布に偏りが生じ易く、その結果、磁性トナーの帯電性能の均一性が損なわれる。

【 0 0 4 7 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の a^* は 1.0 以下であることが好ましい。 a^* が 1.0 を超える場合には、赤みが大きくなり、黒色度が低下するため好ましくない。

【 0 0 4 8 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子の粒子全体の FeO 含有量は $16.0 \sim 28.0$ 重量%が好ましい。 FeO 含有量が 16.0 重量%未満の場合には黒色度が低下する。 28.0 重量%を越える場合には電気抵抗が低下する。

【 0 0 4 9 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の BET 比表面積値は $3 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $3.0 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【 0 0 5 0 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の飽和磁化値は $70.0 \sim 95.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($70.0 \sim 95.0 \text{ emu/g}$) が好ましく、より好ましくは $75.0 \sim 95.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($75.0 \sim 95.0 \text{ emu/g}$) である。

【 0 0 5 1 】

本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末の電気抵抗値は $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

【 0 0 5 2 】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の後出する方法によって測定した帯電量の飽和時間は、 10 分以下が好ましく、より好ましくは 5 分以下である。

【 0 0 5 3 】

次に、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の製造法について述べる。

【0054】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、目的とする粒子形状、粒子径及び異種金属元素の含有量によって種々の製造法によって製造することができる。

【0055】

即ち、①第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のMn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca及びAlから選ばれた一種又は二種以上のFe以外の異種金属元素を含む水溶液とを反応して得られたFe以外の前記異種金属元素を含有する水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩反応溶液に酸素含有ガスを通気することによりFe以外の前記異種金属元素を含む黒色スピネル型酸化鉄粒子を芯部分として生成させ、次いで、該芯部分を含有する第一鉄塩反応溶液に残存 Fe^{2+} に対してアルカリ性水溶液を添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記芯部分の粒子表面にスピネル型酸化鉄からなる中間層を形成させ、次いで、 Fe^{2+} が残存している状態で最終生成物に対して0.1～10重量%のFe以外の前記異種金属元素を含む水溶液を更に添加することにより、前記中間層の表面にFe以外の前記異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる表層部分を形成させる製造法、

②第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のMn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca及びAlから選ばれた一種又は二種以上のFe以外の異種金属元素を含む水溶液とを反応して得られたFe以外の前記異種金属元素を含有する水酸化第一鉄塩コロイドを含む反応溶液に酸素含有ガスを通気することによりFe以外の前記異種金属元素を含む黒色スピネル型酸化鉄粒子を芯部分として生成させ、次いで、該芯部分を含有する反応溶液に第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液を添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記芯部分の粒子表面にスピネル型酸化鉄からなる中間層を形成させ、次いで、粒子表面に中間層が形成されている芯部分を含む第一鉄塩反応溶液に、アルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のFe以外の前記異種金属元素とを添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記中間層の表面にFe以外の前記異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる

表層部分を形成させる製造法、

③第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のMn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca及びAlから選ばれた一種又は二種以上のFe以外の異種金属元素を含む水溶液とを反応して得られたFe以外の前記異種金属元素を含有する水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩反応溶液に酸素含有ガスを通気することにより、Fe以外の前記異種金属元素を含む黒色スピネル型酸化鉄粒子を芯部分として生成させ、次いで、該芯部分を含有する第一鉄塩反応溶液にアルカリ性水溶液を添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記芯部分の粒子表面にスピネル型酸化鉄からなる中間層を形成させ、次いで、粒子表面に中間層が形成されている芯部分を含有する反応溶液に第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のFe以外の前記異種金属元素とを添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記中間層の表面にFe以外の前記異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる表層部分を形成させる製造法、

④第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のMn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca及びAlから選ばれた一種又は二種以上のFe以外の異種金属元素を含む水溶液とを反応して得られたFe以外の前記異種金属元素を含有する水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩反応溶液に酸素含有ガスを通気することにより、Fe以外の前記異種金属元素を含む黒色スピネル型酸化鉄粒子を芯部分として生成させ、次いで、該芯部分を含有する反応溶液に第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液とを添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記芯部分の粒子表面にスピネル型酸化鉄からなる中間層を形成させ、次いで、粒子表面に中間層が形成されている芯部分を含有する反応溶液に第一鉄塩水溶液とアルカリ性水溶液と最終生成物に対して0.1～10重量%のFe以外の前記異種金属元素とを添加して酸素含有ガスを通気することにより、前記中間層の表面にFe以外の前記異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる表層部分を形成させる製造法等によって製造することができる。

【0056】

本発明における第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明における水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属からなる水酸化物の水溶液、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属からなる水酸化物の水溶液、また、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ水溶液及びアンモニア水等を使用することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明における異種金属元素を含有する水溶液としては、各種金属元素の炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等を使用することができる。異種金属元素を含有する水溶液の添加は、反応初期であっても、反応中であってもよい。

【 0 0 5 9 】

芯部分の生成反応において使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、前記各製造法及び目的とする粒子形状を得るための pH となる様に最適 lượng を選択すればよい。例えば、第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対して当量比で 0.5 ~ 0.95 のアルカリ性水溶液を添加した場合には、反応中の pH 値を制御することによって、球状、六面体及び多面体粒子を得ることができる。また、当量以上のアルカリ性水溶液を添加した場合には、八面体粒子を得ることができる。

【 0 0 6 0 】

酸化手段は酸素含有ガス（例えば、空気）を液中に通気することにより行う。

【 0 0 6 1 】

芯部分の生成反応が終了した反応溶液の pH 値は、通常、4.0 以上であることが好ましい。特に、球状粒子の場合には反応溶液の pH 値が 4.0 未満の場合には、最終生成物の黒色度が低下する。

【 0 0 6 2 】

前記芯部分を生成させた反応溶液に前記各製造法に従って、各水溶液を添加し酸化反応を行って、芯部分の表面にマグネタイトからなる中間層を形成する。

【 0 0 6 3 】

また、中間層形成時の反応溶液のpH値を制御することによって生成するマグネタイトを微粒子又は層状に形成することができる。即ち、反応溶液のpH値を6.0～8.0で酸化反応を行った場合には、形成される相は微粒子の集合体となり、pH値が8.0以上で酸化反応を行った場合には形成される相が層状となる。なお、微粒子が芯部分の表面に集合せず、単独で存在する場合には、本発明の効果が得られない。

【0064】

芯部分の粒子表面に異種金属元素を含有しないスピネル型酸化鉄からなる中間層の形成反応が終了した後、前記各製造法に従って、各水溶液を添加し酸化反応を行って、異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄からなる表層部分を形成する。

【0065】

異種金属元素を含有する水溶液は前記と同様のものを使用することができる。異種金属元素を含有する水溶液の添加は、反応初期であっても、反応中であってもよい。

【0066】

また、表層部分形成時の反応溶液のpH値を制御することによって生成する異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄を微粒子又は層状に形成することができる。即ち、反応溶液のpH値を5.0～8.0で酸化反応を行った場合には、形成される相は微粒子の集合体となり、pH値が8.0以上で酸化反応を行った場合には形成される相が層状となる。なお、微粒子が芯部分の表面に集合せず、単独で存在する場合には、本発明の効果が得られない。

【0067】

本発明における反応温度は70～100℃である。70℃未満である場合には、針状ゲータイト粒子が混在してくる。100℃を越える場合も黒色スピネル型酸化鉄粒子は生成するが、オートクレーブ等の装置を必要とするため工業的に容易ではない。

【0068】

表層部分の形成反応を終了した後、水洗、乾燥して黒色磁性酸化鉄粒子粉末を

得る。

【0069】

ケイ素化合物を黒色磁性酸化鉄粒子粉末に存在させる場合には、あらかじめケイ素を含有させる方法、中間層及び表層部分の各層を形成する際に添加してもよい。また、酸化反応進行中に滴下又は分割して添加してもよい。

【0070】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0071】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により撮影した写真（倍率1万倍）を4倍に拡大して300個について測定したマーチン径により求めた値である。

【0072】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の粒子形状（粒子全体の形状と、表層部分の形状）は、透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡（日立S-800）により観察した。中間層の形状は、中間層形成後のスラリーを抜き取り、水洗・濾別・乾燥したものについて観察した。

【0073】

BET比表面積値は、「Mono Sorb MS-II」（湯浅アイオニックス（株）製）を用いてBET法により求めた。

【0074】

磁気特性は「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を使用し、外部磁場796 kA/m（10 kOe）下で測定した値で示した。

【0075】

Fe²⁺含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。

【0076】

即ち、不活性ガス雰囲気下において、黒色磁性酸化鉄粒子粉末0.5 gに対しリン酸と硫酸を2:1の割合で含む混合溶液25 ccを添加し、前記黒色磁性酸化鉄粒子を溶解する。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミン

スルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定を行った。上記希釈液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸水溶液の量から計算して求めた。

【0077】

異種金属元素の含有量は、黒色磁性酸化鉄粒子粉末が溶解する際、粒子表面から順に表層部分・中間層・芯部分へと溶解し最後には粒子全体が溶解するので、前記採取溶液中のFe量と同時に異種金属元素の含有量を測定することによって、その時のFe溶解率での含有量として求めた。これより求めた含有率をFe溶解率に対してプロットすることにより中間層にFe以外の元素が含まれないことを確認した。

【0078】

即ち、2 lのビーカーに1.2 lのイオン交換水を入れて該水温が45℃になるように加温する。160 mlのイオン交換水でスラリー化した黒色磁性酸化鉄粒子粉末10 gを別途用意した320 mlのイオン交換水で洗浄しながら、該イオン交換水とともに前記2 lビーカー中に加える。

【0079】

次いで、前記2 lビーカー中の溶液温度を40℃、攪拌速度を200 rpmに保ちながら特級塩酸150 mlを加え、溶解を開始する。この時の黒色磁性酸化鉄粒子粉末の濃度は、5 g/l、塩酸濃度は約1 Nになっている。

【0080】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の溶解開始から、溶液が透明になるまで1～10分の間隔で溶液20 mlを採取し、0.1 μmメンブランフィルターで濾過し、ろ液を採取する。

【0081】

採取したろ液の内10 mlを「誘導結合プラズマ原子発光分光光度計 SPS-4000型」（セイコー電子工業（株）製）により、鉄元素および異種金属元素の定量を行う。

【0082】

なお、黒色磁性酸化鉄粒子粉末の鉄元素溶解率は、以下の計算式で算出した。

【0083】

鉄元素溶解率 (%) = (採取サンプル中の鉄元素濃度 (mg/l)) / (完全に溶解した時の鉄元素の濃度 (mg/l)) × 100

【0084】

また、前記 Fe の溶解率と異種金属元素の含有量とのプロットから、中間層の存在範囲を求めた。中間層の存在範囲は Fe 以外の異種金属元素の溶解が生じていない部分の Fe 溶解率 (%) の範囲で表し、粒子内部に近い方を t1、粒子の外側に近い方を t2 とした。

【0085】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の帯電量の飽和時間は、下記測定法によって測定した。

【0086】

即ち、磁性酸化鉄粒子粉末 0.5 g と鉄粉キャリア (パウダーテック社製 TEFV-200/300) 4.75 g とを内容積が 15 cc のガラス製のサンプル瓶に精秤し、ペイントコンディショナーを用いて摩擦帯電させ、「ブローオフ帯電量測定装置」(東芝ケミカル社製)を用いて摩擦帯電量を測定した。この時のペイントコンディショナーを用いて帯電させた時間と摩擦帯電量をグラフにして、帯電量が安定した時間を帯電量の飽和時間とした。

【0087】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の帯電量の飽和時間が短い程、磁性酸化鉄粒子粉末を使用した磁性トナーの帯電性能、特に帯電の立ち上がりが向上する。

【0088】

また、帯電量の安定性は下記の方法で測定した。

【0089】

温度 23℃、湿度 60% (N/N 環境下)、温度 15℃、湿度 20% (L/L 環境下) と温度 33℃、湿度 80% (H/H 環境下) でそれぞれ 24 時間静置した試料の帯電量 Q を測定し、L/L 及び H/H 帯電量の N/N 帯電量に対する変化率を下記数 1 及び数 2 にて算出し、下記 4 段階で評価した。

【0090】

L/L及びH/Hが共に5%未満 ◎

いずれかが5～10%で、一方が5%未満 ○

両方とも5～10% △

いずれか片方でも10%以上の場合 ×

【0091】

【数1】

$$\text{変化率 (\%)} = \frac{|Q(L/L)| - |Q(N/N)|}{|Q(N/N)|} \times 100$$

【0092】

【数2】

$$\text{変化率 (\%)} = \frac{|Q(N/N)| - |Q(H/H)|}{|Q(N/N)|} \times 100$$

【0093】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の電気抵抗値は、下記測定方法により測定した値で示した。

【0094】

即ち、試料0.5gを秤量し、KBr錠剤成形器（島津製作所製）を用い、ハンドプレス（島津製作所製：SSP-10形）のゲージの読み値で14.0kg/cm²の圧力で加圧成形する。次に、加圧成形した試料をステンレス電極間にセットする。その際、電極間をテフロン性ホルダにて外部と完全に隔離する。セットした試料にホイーストンプリッジ（横河電機社製：TYPE 2768型）で15Vの電圧を印可して抵抗値Rを測定する。抵抗測定後、試料の電極面積A（cm²）と厚みt（cm）を測定し、下記式により体積固有抵抗値X（Ω・cm）を計算する。電気抵抗値が1×10⁷以上のものを「高」とし、1×10⁶～1×10⁷のものを「中」、1×10⁶未満のものを「低」とした。

【0095】

$$X = R / (A / t)$$

【0096】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の黒色度を示す a^* は、測定用試料片を「多光源分光測色計 MSC-I S-2 D」（スガ試験機（株）製）を用いてHunterのLab空間により L^* 値、 a^* 値、 b^* 値をそれぞれ測色し、国際照明委員会（Commission International de l'Eclairage、CIE）1976（ L^* 、 a^* 、 b^* ）均等知覚色空間に従って表示した値で示した。 a^* が0に近い値に近づく程黒色度に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末となる。

【0097】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末中に含まれるケイ素成分の量は、「蛍光X線分析装置3063M型」（理学電気工業（株）製）にて測定し、黒色磁性酸化鉄粒子粉末に対して、それぞれ SiO_2 量換算で求めた値である。

【0098】

＜磁性トナーの製造＞

下記配合割合で混合した混合物を $140^{\circ}C$ に設定された2本ロールミルで約15分間混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎した。さらにこれを分級により微粉、粗粉をカットし、体積平均径 $10.4\mu m$ の磁性トナーを得た。

【0099】

スチレン- n -ブチルアクリレート共重合体 100重量部

（共重合比=85：15、 $M_w=25$ 万、 $T_g=62^{\circ}C$ ）

黒色磁性酸化鉄粒子粉末 80重量部

負荷電制御剤 1.5重量部

低分子量エチレン-プロピレン共重合体 2重量部

【0100】

得られた磁性トナーからなる一成分系現像剤を調整し、温度 $23^{\circ}C$ 、湿度60%（N/N環境下）、温度 $15^{\circ}C$ 、湿度20%（L/L環境下）と温度 $33^{\circ}C$ 、湿度80%（H/H環境下）でそれぞれ24時間静置した試料の帯電量 Q を測定し、L/L及びH/H帯電量のN/N帯電量に対する変化率を前記数1及び数2にて算出し、下記4段階で評価した。

【0101】

L/L及びH/Hが共に5%未満	◎
いずれかが5～10%で、一方が5%未満	○
両方とも5～10%	△
いずれか片方でも10%以上の場合	×

【0102】

L/L環境下及びH/H環境下の各環境下に静置した黒色磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナーの画像濃度は、磁性トナーをレーザービームプリンター（キヤノン製 商品名レーザーショットLBP-B406E）を用いてベタ黒（A4）を印刷し、そのベタ黒の画像濃度をRD914（商品名、MACBETH社製）で測定し、下記4段階で評価した。

【0103】

画像濃度：1.4以上	◎
1.3以上1.4未満	○
1.2以上1.3未満	△
1.2未満	×

【0104】

＜黒色磁性酸化鉄粒子粉末の生成（方法①）＞

Fe^{2+} 1.6mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液26.01と0.584molのMn元素を含む硫酸マンガン水溶液6.21を、あらかじめ反応器中準備された4.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液20.11に加え（ Fe^{2+} に対して0.95当量に該当する量とMn元素の沈殿をつくるために必要な量の合計量。）、pH6.7、温度90℃において毎分80lの空気を通気して酸化反応を行い芯部分を生成した。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に最終生成物に対して SiO_2 換算で1.0wt%のケイ酸ナトリウムを添加した。

この酸化反応の終了時点（水酸化ナトリウムが酸化反応に消費され反応スラリーのpHが下がり始めた時点）で反応器内に残存する Fe^{2+} を酸化するために追加の水酸化ナトリウム水溶液（4.0mol/l）を2.371添加し引き続き酸化反応を行い中間層を形成した。なお、反応溶液のpHを9に調整した。

この酸化反応が進行する途中で、 0.0584 mol/l の Mn を含む硫酸マンガニ水溶液 0.6 l を添加し酸化反応を継続して表層部分を形成した後、完了した。反応終了時点での pH は 9 であった。

生成した黒色磁性酸化鉄粒子を含むスラリーを通常の方法で水洗・濾別・乾燥・粉碎して黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0105】

得られた黒色磁性酸化鉄粒子に含まれる Fe 以外の元素の Fe 溶解率に対する分布を図 1 に示す。この図から、Fe 溶解率 0 % から 5 % までは Mn が溶解しており（表層部分）、5 % から 15 % までは Mn 成分は溶解しておらず（中間層）、15 % から 100 % までは Mn が溶解していることが分かる。即ち、粒子中心部に近い芯部分と外側の表層部分に Mn が含まれており、それらの間に存在する中間層には Mn が含まれていない相が存在している。

【0106】

電子顕微鏡観察の結果から、得られた粒子は、粒子径 $0.20 \mu\text{m}$ の球状粒子であり、中間層及び表層部分は層状であった。

【0107】

得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の BET 比表面積値は $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Si 含有量は $1.0 \text{ wt}\%$ 、FeO 含有量は $20.4 \text{ wt}\%$ 、 a^* は 0.5、帯電量は、 $-18 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、帯電量の飽和時間は 5 分であった。磁気特性は、残留磁化 σ_r が $5.2 \text{ Am}^2/\text{g}$ であった。

【0108】

前記得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末とスチレンアクリル樹脂とを混練して得られる樹脂混練物の粉碎物である樹脂混練物粒子粉末を作成し、L/L と H/H での帯電量の差を求めた結果、その差が殆どなく（前記評価法による「◎」）、また、L/L と H/H での画像濃度はいずれも◎であり、環境安定性が高いことが分かった。

【0109】

【作用】

本発明において最も重要な点は、3 相構造を有する磁性酸化鉄粒子粉末にした

ことによって、黒色度及び帯電性能に優れ、しかも、低温低湿及び高温高湿などの雰囲気下でも帯電量を安定して維持できる環境安定性に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末が得られるという事実である。

【0110】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末が黒色度、帯電性能及び環境安定性に優れる理由は、未だ明らかではないが、異種金属元素を含まないスピネル型酸化鉄からなる中間層を、通常、電気抵抗が高い異種金属元素を含有するスピネル型酸化鉄を芯部分及び表層部分との間に設けることによって、各部分が相互作用することによるものと推定している。

【0111】

本発明においては、黒色度、帯電性能、殊に、帯電立ち上がり性能に優れ、しかも、環境安定性に優れた黒色磁性粒子粉末であるので、該粒子粉末を用いた磁性トナーは帯電性能及び環境安定性に優れている。

【0112】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げる。

【0113】

実施例1～13、比較例1～7

黒色磁性酸化鉄粒子粉末の製造条件を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0114】

このときの製造条件を表1に、得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の諸特性を表2及び表3に示す。

【0115】

実施例2＜黒色磁性酸化鉄粒子粉末の生成（方法②）＞

Fe^{2+} 1.6 mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液20.0 lと0.271 molのMn元素を含む硫酸マンガン水溶液4.7 lを、あらかじめ反応器中に準備された4.0 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液15.3 lに加え（ Fe^{2+} に対して0.95当量に該当する量とMn元素の沈殿をつくるために必要な量

の合計量。)、 pH 6.7、温度 90°C において毎分 80 l の空気を通気して芯部分を生成した。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に最終生成物に対して SiO_2 換算で 1.5 wt % のケイ酸ナトリウムを添加した。残存する硫酸第一鉄成分によって反応スラリーの pH が下がり始めた時点で、残存する Fe^{2+} に追加の硫酸第一鉄塩水溶液 (1.6 mol / l) 4.0 l を添加し、更に、水酸化ナトリウム水溶液を反応溶液の pH が 8 以上となるように添加し引き続き酸化反応を行って中間層を形成した。残存した Fe^{2+} の約半分が酸化された時点で、反応溶液中に表層部分を形成する為に、0.097 mol の Cu 元素を含む硫酸銅水溶液を添加し、酸化反応を pH 6.5 ~ 8.5 で行った。この生成した磁性酸化鉄粒子を含む溶液を通常の方法で水洗・乾燥して黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0116】

得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末に含まれる Fe 以外の元素の Fe 溶解率に対する含有量は、Fe 溶解率 0 % から 40 % までは Cu が溶解しており (表層部分)、40 % から 50 % までは Mn 成分は溶解しておらず (中間層)、50 % から 100 % までは Mn が溶解していることが分かる。即ち、粒子中心部に近い芯部分と表層部分に Mn が含まれており、それらの間に存在する中間層には Cu 及び Mn が含まれていない相が存在する。

【0117】

この粒子は、粒子径 0.20 μm の球状粒子であった。また中間層形成後と表層部分形成後の粒子の TEM 観察から中間層は層状であり、表層部分は微粒子の集合状態であった。

【0118】

このときの製造条件を表 1 に、得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の諸特性を表 2 及び表 3 に示す。

【0119】

実施例 5 <黒色磁性酸化鉄粒子粉末の生成 (方法③)>

Fe^{2+} 1.6 mol / l を含む硫酸第一鉄水溶液 20.0 l と 0.068 mol の Zn 元素を含む硫酸亜鉛水溶液 4.8 l を、あらかじめ反応器中準備され

た4.0 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液15.2 lに加え(Fe^{2+} に対して0.95当量に該当する量とZn元素の沈殿をつくるために必要な量の合計量。)、温度90℃において毎分80 lの空気を通気して酸化反応を開始し、酸化反応開始直後のpHを8.9に調節し酸化反応を行い芯部分を生成した。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に最終生成物に対して SiO_2 換算で0.5 wt%のケイ酸ナトリウムを添加した。この反応の終了時点(水酸化ナトリウムが酸化反応に消費され反応スラリーのpHが下がり始めた時点)ではZn元素は酸化鉄芯部分中に全て取り込まれ、反応溶液には Fe^{2+} (約1.6 mol)が残存した。この残存 Fe^{2+} に対して当量の水酸化ナトリウム水溶液(4.0 mol/l)を添加し引き続き酸化反応を行った。ここでの反応pHは9に調整し芯部分表面に層状のマグネタイトを形成し反応を完結させた。この中間相まで形成した酸化鉄粒子を含む反応溶液に硫酸第一鉄水溶液(Fe^{2+} 1.6 mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液4.0 l)と該硫酸第一鉄水溶液の Fe^{2+} に対して当量の水酸化ナトリウム水溶液(4.0 mol/l)を添加し引き続き酸化反応を行った。ここでの反応pHは7に調整した。この酸化反応が進行する途中で、0.117 molのZnを含む硫酸亜鉛水溶液1.9 lを添加し酸化反応を継続し完了した。反応終了時点でのpHは7であった。生成した磁性酸化鉄粒子を含む反応溶液を通常の方法で水洗・濾別・乾燥・粉碎して黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0120】

この粒子は、粒子径0.24 μm の六面体粒子であり、中間相はFeの溶解率で10%と20%の間に存在した。芯部分部分のZn量は、粒子全体に対して0.15重量%であり、表面層のZn量は、0.25重量%であった。

【0121】

このときの製造条件を表1に、得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の諸特性を表2及び表3に示す。

【0122】

実施例6<黒色磁性酸化鉄粒子粉末の生成(方法④)>

Fe^{2+} 1.6 mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液20.0 lと2.254 m

0.1 の Zn 元素を含む硫酸亜鉛水溶液 3.7 l を、あらかじめ反応器中準備された 4.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 16.3 l に加え (Fe^{2+} に対して 0.95 当量に該当する量と Zn 元素の沈殿をつくるために必要な量の合計量。)、温度 90℃ において毎分 80 l の空気を通気して酸化反応を行い芯部分を作成した。なお、水酸化ナトリウム水溶液中に最終生成物に対して SiO_2 換算で 2.0 wt % のケイ酸ナトリウムを添加した。この反応の終了時点 (水酸化ナトリウムが酸化反応に消費され反応スラリーの pH が下がり始めた時点) では Zn 元素は酸化鉄芯部分中に全て取り込まれ、反応器内には Fe^{2+} (約 1.6 mol) が残存した。この残存 Fe^{2+} に追加の硫酸第一鉄水溶液 (Fe^{2+} 1.6 mol/l 水溶液) を 1.5 l 加えて反応溶液中の Fe^{2+} 量を 4 mol とし、この Fe^{2+} と当量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 9 で酸化反応を行い異種金属を含まない中間相を作成した。この中間相まで形成した酸化鉄粒子を含む反応液にさらに追加の硫酸第一鉄水溶液 (Fe^{2+} 1.6 mol/l を含む硫酸第一鉄水溶液 5.63 l) とこの Fe^{2+} と当量の水酸化ナトリウム水溶液 (4.0 mol/l) と 1.127 mol の Zn を含む硫酸亜鉛水溶液 2.8 l を添加し酸化反応を行い中間相の表面に表層部分を形成した。ここでの反応 pH は 9 に調整した。反応終了時点での pH は 9 であった。生成した磁性酸化鉄粒子を含む反応溶液を通常の方法で水洗・濾別・乾燥・粉碎して黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0123】

この粒子は、粒子径 0.10 μm の球状粒子であり、中間相は Fe の溶解率で 20% と 28% の間に存在した。芯部分部分の Zn 量は、粒子全体に対して 4.0 重量% であり、表面層の Zn 量は、2.0 重量% であった。

【0124】

このときの製造条件を表 1 に、得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の諸特性を表 2 及び表 3 に示す。

【0125】

【表1】

測定例	酸化還元電位の測定方法	第一相目酸化反応					第二相目酸化反応					第三相目酸化反応				
		Fe化合物	Fe化合物量 mol	水酸化7Aの 質量比	酸化還元電位 V	反応pH (飽和7Aの 10)	量 mol	Fe化合物量 mol	酸化還元電位 V	反応pH (飽和7Aの 10)	量 mol	Fe化合物量 mol	酸化還元電位 V	反応pH (飽和7Aの 10)	量 mol	反応pH (飽和7Aの 10)
1	①	硫酸第一鉄	41.6	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.094	0.7	(第一相目酸化反応に形成される)	0.7	0	0.000	0.175	0	0	0.175	0
2	②	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.270	0.7	0.4	0.7	0	0.000	0.093	0	0	0.093	0
3	③	硫酸第一鉄	41.6	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.292	0.7	(第一相目酸化反応に形成される)	0.7	0	0.000	0.248	0	0	0.248	0
4	④	硫酸第一鉄	41.6	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.074	0.7	"	0.7	0	0.000	0.123	0	0	0.123	0
5	⑤	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.068	0.5	"	0.5	0	0.000	0.117	0	0	0.117	0
6	⑥	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.254	0.7	4	0.7	0	0.000	1.127	0	0	1.127	0
7	⑦	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.116	0.5-6	4	0.5-6	0	0.000	0.572	0	0	0.572	0
8	⑧	硫酸第一鉄	32.0	1.00	硫酸7Aの 質量比	0.562	10.5	8	10.5	0	0.000	0.103	0	0	0.103	0
9	⑨	硫酸第一鉄	32.0	1.00	硫酸7Aの 質量比	0.002	10.5	4	10.5	0	0.000	0.052	0	0	0.052	0
10	⑩	硫酸第一鉄	32.0	0.90	硫酸7Aの 質量比	0.103	0.3	(第一相目酸化反応に形成される)	0.3	0	0.000	0.037	0	0	0.037	0
11	⑪	硫酸第一鉄	41.6	0.90	硫酸7Aの 質量比	0.199	0.3	(第一相目酸化反応に形成される)	0.3	0	0.000	0.152	0	0	0.152	0
12	⑫	硫酸第一鉄	12.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.112	0.7	29	0.7	0	0.000	0.142	0	0	0.142	0
13	⑬	硫酸第一鉄	28.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	2.644	0.7	4	0.7	0	0.000	2.759	0	0	2.759	0
比較例 1	⑭	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.000	0.7	0.4	0.7	0	0.000	1.079	0	0	1.079	0
2	⑮	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.725	0.7	(二相目は形成しない)	0.7	0	0.000	0.242	0	0	0.242	0
3	⑯	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.000	0.7	0.4	0.7	0	0.000	0.203	0	0	0.203	0
4	⑰	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.210	0.7	2.4	0.7	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0
5	⑱	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.210	0.7	0.4	0.7	0	0.000	0.078	0	0	0.078	0
6	⑲	硫酸第一鉄	32.0	1.00	硫酸7Aの 質量比	0.506	10.4	1.6	10.4	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0
7	⑳	硫酸第一鉄	32.0	0.95	硫酸7Aの 質量比	0.000	4-7	0.4	4-7	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0

* 4A-7は反応中に減少した。

【0126】

【表 2】

		含有元素の種類と量・第三相と第二相の形態									
		第一相(内部)		第二相					第三相(外側)		
		Fe以外 含有元 素種類	量	Fe以外 含有元 素種類	量	t1	t2	形態	Fe以外 含有元 素種類	量	形態
			wt%		wt%	%	%			wt%	
実施例	1	Mn	0.99	無し	0	15	5	層状	Mn	0.30	層状
	2	Mn	0.50	〃	0	21	11	〃	Cu	0.20	粒状
	3	Mn	0.50	〃	0	15	5	〃	Zn	0.50	層状
	4	Zn	0.15	〃	0	20	15	〃	Zn	0.25	〃
	5	Zn	0.15	〃	0	20	10	〃	Zn	0.25	粒状
	6	Zn	4.00	〃	0	20	28	〃	Zn	2.00	〃
	7	Mn	0.20	〃	0	26	16	粒状	Ni	0.50	層状
	8	Mn	1.00	〃	0	20	10	〃	Ni Zn	0.20 0.30	〃
	9	Mn Zn	0.10 0.10	〃	0	28	18	〃	Zn	0.10	粒状
	10	Mn Zn	0.20 0.20	〃	0	22	13	層状	Cu Zn	0.15 0.35	〃
	11	Zn	0.39	〃	0	12	7	〃	Mn	0.29	層状
	12	Mn	0.20	〃	0	70	20	〃	Zn	0.30	〃
	13	Mn	4.01	〃	0	28	37	〃	Zn	4.98	〃
比較例	1	無し	0.00	無し	0	-	15	層状	Mn Zn	2.00 0.40	粒状
	2	Mn Zn	1.50 1.50	二相目は存在せずMn・Znが連続に存在していた。					Mn Zn	0.50 0.50	〃
	3	無し	0.00	無し	0	(判別不能)		層状	無し	0.00	層状
	4	Ni	0.50	〃	0	20	-	粒状	〃	0.00	粒状
	5	Ni	0.50	Mn	0.2	12	7	〃	Cu	0.20	〃
	6	Mn	0.20	無し	0	11	-	層状	無し	0.00	〃
	7	無し	0.00	無し	0	(判別不能)		粒状	〃	0.00	〃

【0127】

【表 3】

黑色磁性酸化鉄粒子粉末の特性																
実施例	比較例	粒子形状	粒子径 μm	BET m ² /g	σs Am ² /g	帯電量 μC/g						SiO ₂ wt%	FeO wt%	a*	電気抵抗	帯電率 変化率
						1分	3分	5分	10分	15分	20分					
1		球状	0.24	7.5	82.5	-17	-18	-18	-18	-18	-18	1.00	20.4	0.5	高	◎
2		"	0.06	14.2	82.1	-17	-18	-19	-19	-19	-19	1.50	17.4	0.9	高	◎
3		"	0.18	9.7	84.8	-21	-22	-23	-23	-23	-23	2.00	19.7	0.7	高	◎
4		"	0.20	9.3	85.6	-16	-18	-19	-19	-19	-19	1.50	19.9	0.8	高	◎
5		六面体	0.24	6.1	90.1	-17	-19	-19	-19	-19	-19	0.50	24.6	0.4	高	◎
6		球状	0.10	11.8	90.3	-19	-20	-21	-21	-21	-21	2.00	20.1	0.3	高	◎
7		六面体	0.10	10.4	83.5	-14	-15	-16	-16	-16	-16	0.00	22.9	0.7	高	◎
8		八面体	0.25	5.9	89.6	-15	-16	-17	-17	-17	-17	0.30	26.927	0.3	高	◎
9		"	0.35	4.5	91.2	-15	-16	-17	-17	-17	-17	0.30	27.2	0.1	高	◎
10		多面体	0.16	9.3	88.1	-16	-17	-18	-18	-18	-18	1.00	23.2	0.3	高	◎
11		"	0.28	6.8	88.6	-18	-19	-20	-20	-20	-20	2.00	24.1	0.2	高	◎
12		六面体	0.30	5.1	89.1	-16	-17	-18	-18	-18	-18	1.50	25.3	0.1	高	○
13		球状	0.31	6.0	86.5	-18	-20	-20	-20	-20	-20	1.00	23.5	0.7	高	◎
比較例 1		球状	0.25	6.7	85.0	-7	-10	-12	-13	-14	-14	0.00	21.5	1.3	中	△
2		"	0.35	4.6	87.2	-5	-11	-14	-15	-16	-16	1.00	22.2	1.1	中	△
3		球状	0.25	6.6	83.8	-3	-6	-8	-9	-10	-10	1.00	21.4	1.9	低	×
4		球状	0.08	13.5	82.1	-4	-7	-9	-10	-11	-11	1.50	18.3	2.2	低	×
5		球状	0.12	11.5	82.3	-4	-6	-8	-9	-10	-10	1.50	18.6	1.1	中	△
6		八面体	0.25	6.0	83.0	-3	-5	-8	-9	-10	-10	1.50	25.8	0.4	低	△
7		球状	0.24	6.7	84.8	-3	-5	-8	-9	-10	-10	1.00	11.8	3.2	高	△

【0128】

使用例 1 ~ 13、比較使用例 1 ~ 7

磁性粒子粉末を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして磁性トナーを得た。

【0129】

得られた磁性トナーの諸特性を表4に示す。

【0130】

【表4】

		使用した磁性粉	磁性トナー		
			帯電量の変化率	L/L画像濃度	H/H画像濃度
使用例	1	実施例1の磁性粉	◎	◎	◎
	2	実施例2の "	◎	◎	◎
	3	実施例3の "	◎	◎	◎
	4	実施例4の "	◎	◎	◎
	5	実施例5の "	◎	◎	◎
	6	実施例6の "	◎	◎	◎
	7	実施例7の "	◎	◎	◎
	8	実施例8の "	◎	◎	◎
	9	実施例9の "	◎	◎	◎
	10	実施例10の "	◎	◎	◎
	11	実施例11の "	◎	◎	◎
	12	実施例12の "	○	○	○
	13	実施例13の "	◎	◎	◎
比較例	1	比較例1の "	△	△	×
	2	比較例2の "	△	△	×
	3	比較例3の "	×	×	×
	4	比較例4の "	×	×	×
	5	比較例5の "	△	△	×
	6	比較例6の "	×	△	×
	7	比較例7の "	赤味が強く使用不可		

【0131】

【発明の効果】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、黒色度が高く、帯電性能に優れ、しかも、帯電の立ち上がりが早く帯電量を安定して維持できるので、黒色磁性粒子粉末として好適である。

【0132】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナーは、帯電性能に優れ

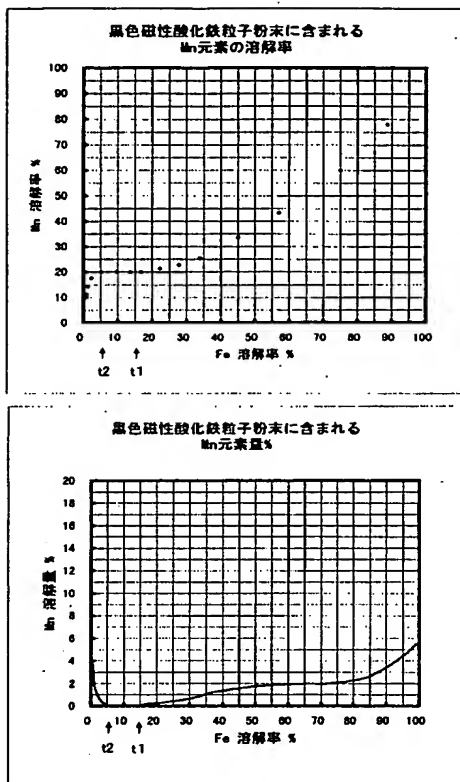
、しかも低温低湿又は高温高湿等の環境下でも帯電量を安定して維持することができるので、磁性トナーとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 発明の実施の形態で得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の F e の溶解率に対する異種金属元素の含有量をプロットした図である。上段が F e 溶解率に対する M n 元素の溶解率を積算値で表した。下段は上段の図を元に F e の各溶解率での M n 溶解率を示した図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、黒色度及び帯電性能に優れ、しかも、低温低湿及び高温高湿などの雰囲気下でも帯電量を安定して維持できる環境安定性に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末に関するものである。

【解決手段】 平均粒子径 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子であって、該黒色粒状スピネル型酸化鉄粒子は、芯部分と表層部分と該表層部分と芯部分との間に中間層とからなる三相構造を有していると共に、前記芯部分と前記表層部分の各部分に粒子の全 Fe に対して $0.1 \sim 10$ 重量% の Mn、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Sn、Mg、Ti、Ca 及び Al から選ばれた Fe 以外の異種金属元素の一種又は二種以上を含有しており、且つ、中間層中に Fe 以外の前記異種金属元素を含んでいない黒色磁性酸化鉄粒子粉末である。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-015115
受付番号	50100090723
書類名	特許願
担当官	角田 芳生 1918
作成日	平成13年 1月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 1月23日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166443]

1. 変更年月日 2000年 4月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
氏 名 戸田工業株式会社